

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-469

(P2000-469A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J	23/76	B 0 1 J	23/76 M
	23/78		23/78 M
	23/835		23/88 M
	23/889		23/89 M
	23/88		
		C 0 1 B	3/40
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-104634	(71) 出願人	591090736 石油資源開発株式会社 東京都品川区東品川二丁目2番20号
(22) 出願日	平成11年4月12日 (1999.4.12)	(71) 出願人	591080601 藤元 薫 東京都品川区南大井6丁目18番1-1031号
(31) 優先権主張番号	特願平10-103204	(72) 発明者	岡戸 秀夫 茨城県牛久市南4-6-10
(32) 優先日	平成10年4月14日 (1998.4.14)	(72) 発明者	若月 俊也 千葉県船橋市三山1-5-25
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外8名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リホーミング用ニッケル系触媒およびこれを用いた合成ガスの製法

## (57) 【要約】

【課題】 メタン等の炭化水素と水蒸気等の改質物質とを反応させて合成ガスを製造する際に、炭素質（カーボン）が析出しないようにする。

【解決手段】 下記式で表わされる組成を有する複合酸化物からなり、MおよびNiが高分散化状態にあるリホーミング用ニッケル系触媒を使用する。



（式中、a、b、c、d、eはモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、e=元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数であり、Mは周期律表第3B族元素、第4A族元素、第6B族元素、第7B族元素、第1A族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。）

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式で表わされる組成を有する複合酸化物からなり、MおよびNiが該複合酸化物中で高分散化されていることを特徴とするリホーミング用ニッケル系触媒。



(式中、a、b、c、d、eはモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、 $e$  = 元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数であり、Mは周期律表第3B族元素、第4A族元素、第6B族元素、第7B族元素、第1A族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

【請求項2】 請求項1記載の複合酸化物に0.5～5モル%のカリウム化合物を担持したことを特徴とするリホーミング用ニッケル系触媒。

【請求項3】 請求項1記載の式中のMがランタン、セリウム、イットリウム、モリブデン、マンガン、銅、銀、ズス、鉛から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするリホーミング用ニッケル系触媒。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のリホーミング用ニッケル系触媒を用いて、炭化水素と改質物質から合成ガスを得ることを特徴とする合成ガスの製法。

【請求項5】 請求項4記載の合成ガスの製法において、炭化水素と改質物質との供給比を、改質物質/炭素比=0.3～100とすることを特徴とする合成ガスの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、一酸化炭素(CO)と水素(H<sub>2</sub>)との混合ガスである合成ガスを、メタンなどの炭化水素と水、二酸化炭素、酸素、空気などの改質物質とから得るためのリホーミング用ニッケル系触媒と、このリホーミング用ニッケル系触媒を用いた合成ガスの製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、メタン、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油などの炭化水素と、水、空気、酸素あるいは二酸化炭素の改質物質とを高温で触媒の存在下、反応させて、反応性に富む一酸化炭素と水素とからなる合成ガスを生成するリホーミングが行われており、生成した合成ガスを原料としてメタノールや液体燃料油が製造されている。

【0003】 このリホーミングに使用されるリホーミング用触媒としては、ニッケル/アルミナ触媒、ニッケル/マグネシア/アルミナ触媒などが用いられる。しかしながら、これらのリホーミング用触媒を用いた反応では、例えばメタンと水蒸気とを化学等量反応させようと

すると、炭素質(カーボン)が多量に析出する問題があり、この炭素質の析出を防止するために大過剰の水蒸気を供給し、リホーミング反応を促進するようにしている。このため、従来のリホーミングにあつては、多量の水蒸気を必要とするためエネルギーコストが高み、設備が大型化する不都合があつた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 よって、本発明における課題は、炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも、炭素質が析出しないようにすることにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる課題は、下記式で表わされる組成を有する複合酸化物であつて、この複合酸化物中にMおよびNiが高分散化しているものを触媒として使用することによって解決される。



(式中、a、b、c、d、eはモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、 $e$  = 元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数であり、Mは周期律表第3B族元素、第4A族元素、第6B族元素、第7B族元素、第1A族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

また、この組成の複合酸化物に0.5～5モル%のカリウム化合物を担持した触媒であつてもよく、炭素質析出防止効果がより高められる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳しく説明する。まず、本発明のリホーミング用ニッケル系触媒について説明する。本発明のリホーミング用ニッケル系触媒は、下記式で表わされる組成の複合酸化物からなるものである。ここでの組成は、焼成後の無水物基準で表わされたものである。



(式中、a、b、c、d、eはモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、 $0 < c \leq 0.9998$ 、 $0 \leq d < 0.9998$ 、 $e$  = 元素が酸素と電荷均衡を保つのに必要な数であり、Mは周期律表第3B族元素、第4A族元素、第6B族元素、第7B族元素、第1A族元素およびランタノイド元素の少なくとも1種類の元素である。)

なお、ここでの周期律表はIUPACによるものとする。

【0007】 この組成において、Mとしては上記元素のうちでも、ランタン、セリウム、イットリウム、モリブデン、マンガン、銅、銀、ズス、鉛の群から選ばれる1種以上の元素が好ましい。また、このMの含有量(a)

3

は、 $0.0001 \leq a \leq 0.10$ 、好ましくは $0.0001 \leq a \leq 0.05$ 、さらに好ましくは $0.0001 \leq a \leq 0.03$ とされ、Mの含有量(a)が $0.0001$ 未満では炭素質析出抑制効果が十分ではなくなり、 $0.10$ を越えると反応活性が低くなり、また高分散化が著しく低下する。また、Niの含有量(b)は、 $0.0001 \leq b \leq 0.10$ 、好ましくは $0.0001 \leq b \leq 0.08$ 、さらに好ましくは $0.0001 \leq b \leq 0.075$ とされる。Niの含有量(b)が $0.0001$ 未満ではNiの含有量が少なすぎて反応活性が低く、 $0.10$ を越えると高分散化が著しく低下し、炭素質析出抑制効果が十分でなくなる。

【0008】Mgの含有量(c)とCaの含有量(d)を合わせたモル分率(c+d)は、 $0.80 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、好ましくは $0.87 \leq (c+d) \leq 0.9998$ 、さらに好ましくは $0.895 \leq (c+d) \leq 0.9998$ とされる。このうち、Mgの含有量(c)は、 $0 < c \leq 0.9998$ 、好ましくは $0.37 \leq c \leq 0.9998$ 、さらに好ましくは $0.595 \leq c \leq 0.9998$ とされる。また、Caの含有量(d)は、 $0 \leq d < 0.9998$ 、好ましくは $0 \leq d \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0 \leq d \leq 0.3$ の範囲とされ、カルシウムを欠くものであってもよい。

【0009】Mg含有量(c)とCa含有量(d)との合計量は、NiおよびMとのバランスで決められる。MgとCaの添加割合は、上記範囲内であればいかなる割合でもリホーミング反応に優れた効果を発揮するが、Ca、Mは炭素質析出防止に効果があるものの、Mgに比べて触媒としての活性が低いので活性を重視するのであれば、Ca含有量(d)が $0.5$ を越え、M含有量(a)が $0.1$ を越えると活性が低下するので好ましくない。

【0010】本発明における複合酸化物とは、MgO、CaOが岩塩型結晶構造をとり、その格子に位置するMgまたはCa原子の一部がNiおよびMに置換した一種の固溶体であって、単相をなすものであり、各元素の単独の酸化物の混合物を言うものではない。そして、本発明では、NiおよびMがこの複合酸化物中で高分散状態となっている。

【0011】本発明での分散とは、一般に触媒分野で定義されているものであって、例えば「触媒講座 第5巻 触媒設計」第141頁(触媒学会編、講談社刊)などにあるように、担持された金属の全原子数に対する触媒表面に露出している原子数の比として定められるものである。

【0012】これを、本発明について図1の模式図によって具体的に説明すると、複合酸化物からなる触媒1の表面には活性中心となる半球状などの微小粒子2、2…が無数存在しており、この微小粒子2は、後述する活性化(還元)処理後ではNiおよびMの金属元素からなっ

4

ている。この微小粒子2をなすNiおよびMの金属元素またはその化合物の原子数をAとし、これらの原子のうち粒子2の表面に露出している原子の数をBとすると、 $B/A$ が分散度となる。

【0013】触媒反応に関与するのは、微小粒子2の表面に露出している原子であると考えれば、分散度が1に近いものは多くの原子がその表面に分布することになって、活性中心が増加し高活性となりうると考えられる。また、微小粒子2の粒径が限りなく小さくなれば、微小粒子2をなす原子の大部分は、粒子2表面に露出することになって、分散度は1に近づく。したがって、微小粒子2の粒径が分散度を表わす指標にもなりうる。

【0014】本発明の触媒では、微小粒子2の径は種々の測定法、例えばX線回析法などの測定限界の $3.5 \text{ nm}$ 未満であり、このことから分散度が高く、高分散状態であると言えることができる。このため、反応に関与するNi、Mの原子数が増加し、高活性となって、反応が化学量論的に進行し、炭素質(カーボン)の析出が防止される。

【0015】また、本発明では、請求項2に記載のように、上記組成の触媒に $0.5 \sim 5$ モル%のカリウム化合物を担持したものであってもよく、これによれば、炭素質析出防止効果がより向上して好ましい。ここでのカリウム化合物としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、酢酸カリウムなどが用いられ、このようなカリウム化合物の水溶液に上記触媒を含浸し、吸着せしめたのち、乾燥する方法などで得ることができる。カリウム化合物の担持量が $0.5$ モル%未満では、これによる効果が得られず、 $5$ モル%を越えると、反応活性が低下して不都合となる。

【0016】上述のようなリホーミング用ニッケル系触媒を製造する方法としては、上述のNiおよびMの高分散化状態を得ることができる調製法であれば、いかなる方法でもよいが、特に好ましい調製法としては、含浸担持法、共沈法、ゾルーゲル法(加水分解法)、均一沈殿法などが挙げられ、また本出願人が特許出願した特願平6-301645号(特開平8-13185号公報参照)に開示の調製法を用いることができる。

【0017】例えば、共沈法によって調製するには、まずニッケル、マグネシウム、カルシウム、周期律表第3B族元素、第4A族元素、第6B族元素、第7B族元素、第1A族元素およびランタノイド元素の酢酸塩などの有機塩や、硝煙塩などの無機塩といった水溶性塩類を水に溶解し完全な水溶液とする。この水溶液を攪拌しながら $293 \sim 393 \text{ K}$ で沈でん剤を加えて沈でん物を生成させる。触媒成分を高度に分散させるには、沈でんを生成させる際に攪拌するのが好ましく、沈でん物生成後も10分間以上攪拌して沈でんの生成を完結させるのが好ましい。沈でん剤にはナトリウムおよび/またはカリウムの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、水酸化物が好

ましい。また、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化アンモニウム、アンモニア（アンモニア水）なども沈でん剤として使用できる。沈でん剤の添加によってpHが上昇し、上記の成分からなる化合物が熱分解性水酸化物の形態で沈でんする。混合物の最終pHは6以上であるのが好ましく、pHが8~11の範囲がさらに好ましい。沈でん物が得られたら、沈でん物をろ過後、水や炭酸アンモニウム水溶液で洗浄を繰り返し、次にそれを373K以上の温度で乾燥する。次に、乾燥した沈でん物は、空气中、773~1773Kで20時間焼成して熱分解性水酸化物の熱分解を行なう。このようにして得られた触媒を粉碎して、粉末として用いることもできるが、必要に応じて圧縮成型機により成型して、タブレット状として用いることもできる。また、これらの触媒を石英砂、アルミナ、マグネシア、カルシア、その他の希釈剤と合わせて用いることもできる。

【0018】次に、このようなリホーミング用ニッケル系触媒を用いた合成ガスの製法について説明する。まず、予めリホーミング用ニッケル系触媒の活性化処理を行う。この活性化処理は触媒を水素ガスなどの還元性気体の存在下で、773~1373K、好ましくは873~1273K、さらに好ましくは923~1273Kの温度範囲で1~120分程度加熱することによって行われる。還元性気体は窒素ガスなどの不活性ガスで希釈されていてもよい。この活性化処理をリホーミング反応を行う反応器内で行うこともできる。この活性化処理により、図1での触媒1表面の微小粒子2、2...が還元されてNiおよびMの金属元素またはその化合物となり、触媒活性が発現する。本発明での活性化処理は、従来のNi-酸化物系触媒の活性化よりも高温で行う。従来のNi-酸化物系触媒ではすべて773K未満で行われており、本発明でのこのような高温での活性化処理が上述の高分散化に寄与している可能性がある。

【0019】合成ガスの原料となる炭化水素としては、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油などや石炭、コールサンドなどから得られた炭化水素などが用いられ、その一部にメタンなどの炭化水素が含有されていれば、特に限定されることはない。これらは2種以上が混合されていてもよい。また、改質物質としては、水（水蒸気）、二酸化炭素、酸素、空気などが用いられ、2種以上が混合されていてもよい。

【0020】反応に際しての炭化水素と改質物質との供給割合は、炭化水素中の炭素原子の数を基準とするモル比で表わして、改質物質/炭素比=0.3~100、好ましくは0.3~10、さらに好ましくは0.5~3とされ、本発明では、改質物質を大過剰に供給する必要はない。炭化水素と改質物質との混合気体には、希釈剤として窒素などの不活性ガスを共存させてもよい。

【0021】具体的な反応としては、上述のリホーミング用ニッケル系触媒を充填した反応管に、炭化水素と改

質物質とからなる原料ガスを供給し、温度773~1273K、好ましくは873~1273K、さらに好ましくは923~1273Kの温度条件で、圧力条件が0.1~10MPa、好ましくは0.1~5MPa、さらに好ましくは0.1~3MPaの範囲で反応を行う。原料ガスの空間速度（GHSV：原料ガスの供給速度を体積換算の触媒量で除した値）は、500~200000h<sup>-1</sup>、好ましくは1000~100000h<sup>-1</sup>、さらに好ましくは2000~70000h<sup>-1</sup>の範囲とすることが望ましい。また、触媒床の形態は、固定床、移動床、流動床などの周知の形態を任意に選択できる。

【0022】このようなリホーミング用ニッケル系触媒およびこれを用いた合成ガスの製法にあつては、NiOおよびMOをMgOまたはMgO/CaOとの複合酸化物とし、NiおよびMを高分散化したものであるため、高活性となり、メタンなどの炭化水素と水蒸気などの改質物質とを化学等量もしくはそれに近い量で反応させても、炭素質（カーボン）の析出が抑えられ、効率よく合成ガスを製造することができる。このため、水蒸気などの改質物質を大過剰に供給する必要がなく、改質物質の無駄がなくなり、低コストで合成ガスを生産できる。また、触媒が炭素質で汚染されることがないので、触媒活性の経時的な低下が抑制され、触媒の寿命が長くなる。

【0023】以下、具体例を示して本発明の作用効果を明確にするが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

#### （実施例1）

##### （1）触媒の製造

酢酸ニッケル四水和物1.75g、硝酸マグネシウム六水和物5.7g、硝酸ランタン六水和物1.01gを水200mlに溶解した。ついで、2mol/L炭酸カリウム水溶液120mlを加えることによって、ニッケル、マグネシウムおよびランタンの3成分からなる沈澱物を生成させた。沈澱物をろ過し、洗浄を行なった後、空气中、393Kで12時間以上乾燥した。その後、空气中、1223Kで20時間焼成して1mol%ランタン-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

##### （2）反応試験

反応は、加圧系固定床流通式反応装置を用いて行なった。内径4mmのアルミナ製反応管に上記触媒を250~500μmに成型したもの0.2gを充てんし、水素気流中、1173Kで30分間活性化処理を行なった。ついで、以下の条件下で反応試験を行なった。以上の操作で得られた反応生成物をガスクロマトグラフに導入し分析した。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、さらにこの条件で引き続き反応を行い、触媒活性経時変化試験を行った。図2に活性の経時変化を示す。また、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

7

## ・反応条件

反応温度: 1113 K

反応圧力: 2 MPa

改質ガス:  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ モル比=1または $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ モル比=1GHSV=5,000  $\text{h}^{-1}$  ( $W/F=3.85 \text{ g-cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ )全ガス供給速度: 19.4  $\text{ml}/\text{min}$ 

触媒量: 0.2 g

## 【0024】(実施例2)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりに硝酸セリウム六水和物1.02 gを用いた以外は実施例1と同様にして1mol%セリウム-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図2に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0025】(実施例3)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりに硝酸イットリウム六水和物0.898 gを用いた以外は実施例1と同様にして1mol%イットリウム-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図2に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0026】(実施例4)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりに硝酸鉛0.776 gを用いた以外は実施例1と同様にして1mol%鉛-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図2に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0027】(実施例5)

## (1) 触媒の製造

硝酸マグネシウム六水和物を58.0 gとし、硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりに硝酸スズ0.252 gを用いた以外は実施例1と同様にして0.5mol%

8

スズ-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図2に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0028】(実施例6)

## 10 (1) 触媒の製造

炭酸カリウム1.03 gを水20 mlに溶解した溶液に実施例1で用いた触媒10 gを含浸し、蒸発乾固して3mol%カリウム-1mol%ランタン-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図2に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0029】(実施例7)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりにモリブデン酸アンモニウム四水和物0.412 gを用いた以外は実施例1と同様にして1mol%モリブデン-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図3に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0030】(実施例8)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりに硝酸マンガ六水和物0.670 gを用いた以外は実施例1と同様にして1mol%マンガ-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

40 実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図3に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0031】(実施例9)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01 gの代わりに硝酸銅三水和物0.564 gを用いた以外は実施例1と同様にして1mol%銅-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

50

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図3に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0032】(実施例10)

## (1) 触媒の製造

硝酸ランタン六水和物1.01gの代わりに硝酸銀0.198gを用い、硝酸マグネシウム六水和物を58.0gとした以外は実施例1と同様にして0.5mol%銀-3mol%ニッケル-マグネシウム複合酸化物を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図3\*

\*に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0033】(比較例1)

## (1) 触媒

硝酸ランタン六水和物1.01gを用いず、酢酸ニッケル四水和物1.75g、硝酸マグネシウム六水和物58.3gを用いた以外は実施例1と同様にして3mol%ニッケル-マグネシウム酸化物固溶体触媒を得た。

## (2) 反応試験

実施例1と同一条件で反応試験を行なった。反応開始1時間後のメタン転化率の値を表1に示す。また、実施例1と同様に触媒活性経時変化試験を行った結果を図2および図3に、100時間反応後取り出した触媒上への炭素質析出量を表1に示す。

## 【0034】

## 【表1】

実施例 および 比較例の 番号	反応1時間後の メタン転化率(%)		反応100時間後の 炭素質析出量(wt%)	
	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O による改質時	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> による改質時	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O による改質時	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> による改質時
実施例1	46.19	54.76	2.77	3.19
実施例2	47.21	53.82	3.43	3.04
実施例3	47.13	54.18	2.82	3.06
実施例4	48.07	55.83	2.75	3.12
実施例5	46.78	53.41	3.15	2.83
実施例6	46.52	53.43	1.25	1.43
実施例7	47.52	54.65	1.65	1.54
実施例8	48.12	55.46	0.51	0.79
実施例9	47.73	54.34	1.57	1.68
実施例10	47.45	54.87	1.42	1.74
比較例1	46.14	54.56	12.66	18.41

## 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、リホーミング用ニッケル系触媒としてNiOおよびMOをMgOまたはMgO/CaOと複合酸化物化し、NiおよびMを高分散化したものを用いるので、炭化水素と改質物質とを化学等量もしくはそれに近い量で反応させても、炭素質(カーボン)の析出がなく、効率よく合成ガスを得ることができ、生産コストの低減が図れる。また、触媒が炭素質で汚染されることがないので、触媒活

性の経時的な低下が抑制され、触媒の寿命が長くなる。

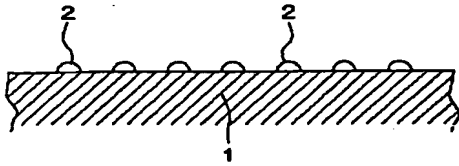
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の触媒の表面状態を模式的に示した説明図である。

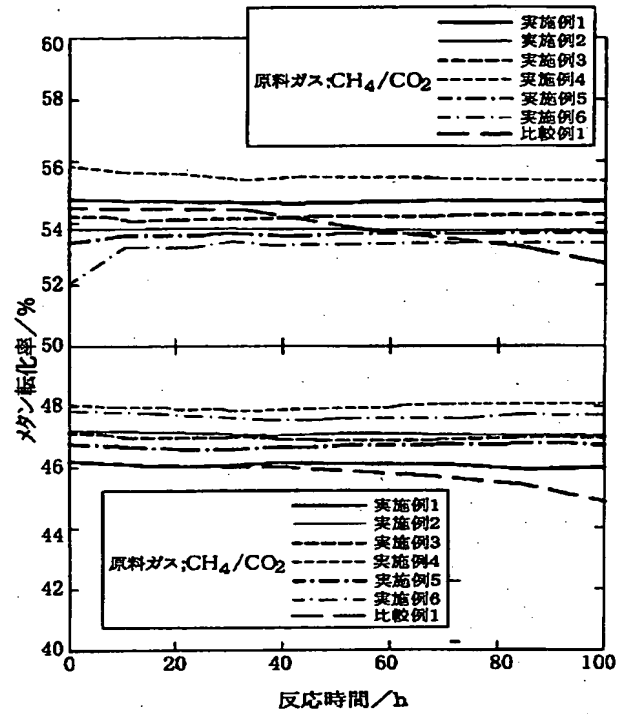
【図2】 本発明での触媒活性経時変化試験の結果を示すグラフである。

【図3】 本発明での触媒活性経時変化試験の結果を示すグラフである。

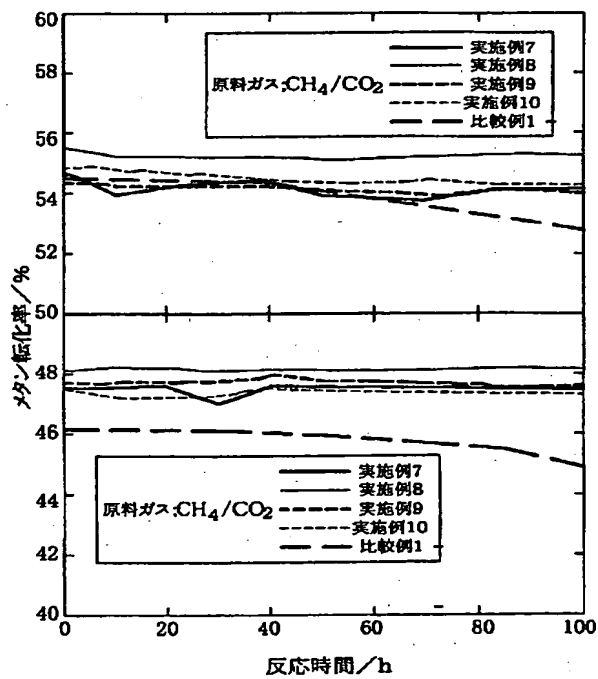
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

B 0 1 J 23/89

C 0 1 B 3/40

// H 0 1 M 8/06

F I

H 0 1 M 8/06

B 0 1 J 23/82

23/84

テーマコード(参考)

G

M

3 1 1 M

(72)発明者 稲葉 清

千葉県市川市平田2-5-3-201

(72)発明者 平野 ひとみ

千葉県市川市新井3-10-1-308